

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

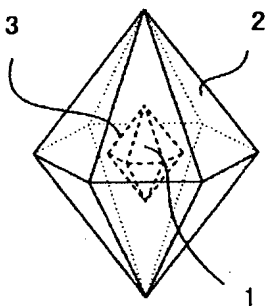
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078170 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/20, 9/02 (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 16 番 10 号 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002497
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-041846 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP
特願2004-041849 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 手嶋 勝弥 (TESHIMA, Katsuya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 大石 修治 (OISHI, Shuji) [JP/JP]; 〒3870021 長野県千曲市稲荷山 1 7 4 3-4 Nagano (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARTIFICIAL CORUNDUM CRYSTAL

(54) 発明の名称: 人工コランダム結晶



(57) Abstract: Mainly an artificial corundum crystal that can be put to practical use at low cost; and a process for producing the same. There is provided an artificial corundum crystal characterized by containing a seed crystal and having at least one crystal face selected from the group consisting of {113} face, {012} face, {104} face, {110} face, {101} face, {116} face, {211} face, {122} face, {214} face, {100} face, {125} face, {223} face, {131} face and {312} face. There is further provided a process for producing an artificial corundum crystal, characterized in that the above artificial corundum crystal is produced from a seed crystal in accordance with a flux evaporation method in which a sample containing a raw material and a flux is heated so that crystal precipitation and growth are effected with flux evaporation as a driving force.

[続葉有]

WO 2005/078170 A1



(57) 要約:

本発明は、低コストで実用化することが可能な人工コランダム結晶およびその製造方法を提供することを主目的とするものである。

本発明は、種結晶を含有し、 $\{113\}$ 面、 $\{012\}$ 面、 $\{104\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{101\}$ 面、 $\{116\}$ 面、 $\{211\}$ 面、 $\{122\}$ 面、 $\{214\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{125\}$ 面、 $\{223\}$ 面、 $\{131\}$ 面、および $\{312\}$ 面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶を提供する。また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、種結晶を用いて、上記人工コランダム結晶を製造することを特徴とする人工コランダム結晶の製造方法を提供する。

明 細 書

人工コランダム結晶

技術分野

- [0001] 本発明は、例えばレーザー発振材料、高硬度軸受材料、物性測定用標準材料、宝飾品および高付加価値日用品等に用いることが可能な人工コランダム結晶に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、天然に存在するような、結晶独自の立体形状を有する単結晶が、その未知なる特性から各分野で求められている。
- [0003] 人工コランダム結晶の製造方法としては、(1)酸素および水素炎中にコランダム結晶の原料粉末を落下させながら結晶粒を成長させる火炎熔融法(ベルヌーイ法)、(2)コランダム結晶の原料粉末を適当なフラックスに混合して坩堝で熔融し、溶液を徐冷しながら結晶を析出・成長させる、または溶液を坩堝の中で温度勾配を付けながら結晶を析出・成長させる、あるいはフラックスを蒸発させながら結晶を析出・成長させるフラックス法、(3)コランダム結晶の原料粉末を坩堝で熔融し、融液から結晶を引き上げるチョクラルスキー法、(4)コランダム結晶の原料粉末を成形した後、水素ガス雰囲気中、高温で長時間加熱して焼結する方法等が挙げられる。
- [0004] 上記(1)の火炎熔融法では、結晶の成長速度が速いため、高品質な結晶を得ることは困難であった。また、この方法では棒状の結晶が得られるため、実際にレーザー発振材料等に使用する際には、得られた棒状の結晶を所望の形状となるように切削する必要があり、さらに人工コランダム結晶は硬度が高いことからコストがかかるという問題があった。さらにまた、この方法により得られる人工コランダム結晶は不純物を含まないのに対し、天然のコランダム結晶は不純物を含むものであり、容易に判別することができるため、宝飾品としての価値が非常に低いという欠点もあった。
- [0005] また、上記(3)のチョクラルスキー法は、純度の高い結晶を製造することが可能であるため、レーザー発振材料等に好適に用いることができるが、この方法では棒状の結晶が得られるため、上述したように実用化する際には、棒状の結晶を所望の形状とな

るように切削する必要がある、さらに人工コランダム結晶は硬度が高いことからコストがかかるという問題があった。さらにまた、この方法により得られる人工コランダム結晶は純度が高いために不純物を含まず、天然のコランダム結晶と大きく異なることから、宝飾品としての価値が非常に低いという欠点もあった。チョクラルスキー法は例えば特許文献1または特許文献2に開示されている。

[0006] さらに、上記(4)の成形後焼結する方法では、高温で長時間加熱しなければならず、膨大なエネルギーを必要とするため、コストがかかるという問題があった。焼結する方法は例えば特許文献3に開示されている。

[0007] 一方、上記(2)のフラックス法では、フラックスとして酸化リチウム-酸化(フッ化)鉛、フッ化アルミニウム・ナトリウム、酸化リチウム-酸化タングステン-酸化(フッ化)鉛、酸化ビスマス-酸化ランタン-酸化(フッ化)鉛等を用いて、溶液を徐冷しながら結晶を析出・成長させることにより、板状の結晶が得られることが知られている。しかしながら、薄い板状の結晶しか得ることができず、実用化する際にコストがかかるという問題があった。フラックス法は例えば非特許文献1または非特許文献2に開示されている。

[0008] また、コランダム結晶の中でも、クロムが添加された濃赤色の結晶は一般にルビーと呼ばれるが、天然ルビーの産出量は比較的少ないことから、天然ルビーに近い人工コランダム結晶を安価に製造する方法が求められている。

[0009] 特許文献1:特開平7-277893号公報

特許文献2:特開平6-199597号公報

特許文献3:特開平7-187760号公報

非特許文献1:Elwell D., Man-made gemstones, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1979)

非特許文献2:Elwell D., Scheel H. J., Crystal growth from high-temperature solutions, Academic Press, London (1975)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、低コストで実用化することが可能な人工コランダム結晶およびその製造方法を提供することを主目的とするものである。

る。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記目的を達成するために、本発明は、種結晶を含有し、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶を提供する。
- [0012] 本発明によれば、人工コランダム結晶が上記の結晶面を有することから、レーザー発振材料等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明の人工コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができるため、低コストで実用化することが可能となる。また、本発明の人工コランダム結晶は多面体結晶であり、天然のコランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高いという利点を有する。さらに、本発明の人工コランダム結晶は種結晶を含有することから、種結晶を用いて製造されたものとしてすることができ、大型の結晶とすることが可能である。
- [0013] 本発明は、また、種結晶を含有し、{001}面以外の優位な結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶を提供する。
- [0014] 本発明によれば、人工コランダム結晶が{001}面以外の優位な結晶面を有することから、従来の{001}面を優位な結晶面とする板状結晶に由来するものではなく、レーザー発振材料等に使用する際には切削等の加工を施さなくてもよく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明の人工コランダム結晶の形状を利用して加工することができるため、低コストで実用化することが可能となる。また、本発明の人工コランダム結晶は天然のコランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高いという利点も有する。さらに、本発明の人工コランダム結晶は種結晶を含有することから、上述したように、種結晶を用いて製造されたものとしてすることができ、大型の結晶とすることが可能である。
- [0015] また本発明においては、上記人工コランダム結晶は六角両錐形の結晶に由来することが好ましい。これにより、所定の結晶面を有する人工コランダム結晶とすることができ、レーザー発振材料等に使用する際に六角両錐形の形状を利用して加工を施

すことができるため、低コストでの実用化が可能となるからである。また、六角両錐形の結晶に由来することから、多面体結晶であり、天然のコランダム結晶に近いものとして、宝飾品等としての価値が高くなるからである。

[0016] さらに、本発明の人工コランダム結晶は、着色成分としてクロムが添加されていてもよい。

[0017] 本発明は、また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、種結晶を用いて、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することを特徴とする人工コランダム結晶の製造方法を提供する。

[0018] 本発明によれば、フラックス蒸発法を用いることにより、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することが可能であるため、レーザー発振材料等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても六角両錐形の形状を利用して加工することができ、低コストでの実用化が可能な人工コランダム結晶を製造することができる。また、フラックス蒸発法では、天然のコランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が高いものとして、さらに、種結晶を用いているので、この種結晶を核として結晶を成長させることができ、大型の結晶を製造することが可能である。また、フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉および坩堝と単純であり、容易に六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することができる。

[0019] また本発明においては、上記フラックスはモリブデン化合物を含有することが好ましい。さらに、上記モリブデン化合物は、酸化モリブデン、もしくは加熱により酸化モリブデンを生成する化合物であることが好ましい。フラックスとしてこのようなモリブデン化合物を用いることにより、板状結晶または針状結晶ではなく、六角両錐形の結晶を選択的に製造することができるからである。

[0020] 上記発明においては、上記フラックスは蒸発抑制剤を含有していてもよい。これにより、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制できるため、高品質な人工コランダム結晶を製造することが可能となるからである。

[0021] また上記発明においては、上記蒸発抑制剤はアルカリ金属化合物であることが好

ましい。さらに、上記アルカリ金属化合物は、アルカリ金属酸化物、あるいは加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物であることが好ましい。これらの化合物を用いることにより、効果的にフラックスの蒸発を抑制することができ、高品質で大型の人工コランダム結晶を製造することができるからである。

[0022] さらに上記発明においては、上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、上記試料の全モル数に対して40mol%以下であることが好ましい。本発明においては、フラックスの蒸発を駆動力として結晶成長が促されるため、アルカリ金属化合物の含有量が上記範囲より多い場合、結晶成長が妨げられる可能性があるからである。

[0023] また本発明においては、上記原料のモル数が、上記試料の全モル数に対して10mol%以下であることが好ましい。原料の含有量が上記範囲より多い場合、上記フラックスに原料が溶解しにくくなり、結晶成長が妨げられる可能性があるからである。

[0024] さらに本発明においては、上記種結晶はコランダム結晶であることが好ましい。コランダム結晶を核として人工コランダム結晶を成長させることは容易であり、大型の人工コランダム結晶を容易に製造することができるからである。

[0025] また本発明においては、上記原料は、クロム化合物を含有していてもよい。原料がクロム化合物を含有することにより、天然のコランダム結晶に近いクロム添加の人工コランダム結晶を安価に製造することができるからである。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、種結晶を用いたフラックス蒸発法により六角両錐形を基本形状とする大型の人工コランダム結晶を製造することができ、レーザー発振材料等に使用する際には加工が容易であり、低コストでの実用化が可能となる。また、天然のコランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が高いという利点を有する。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の人工コランダム結晶の一例を示す形態図である。

[図2]本発明の人工コランダム結晶のX線回折パターンの一例を示す回折図である。

[図3]本発明の人工コランダム結晶のX線回折パターンの他の例を示す回折図であ

る。

[図4]本発明の人工コランダム結晶の他の例を示す形態図である。

[図5]本発明の人工コランダム結晶の製造方法の一例を示す工程図である。

符号の説明

- [0028] 1、5 … 種結晶
2、6 … 人工コランダム結晶
4 … 試料
11 … 乳鉢
12 … 坩堝
13 … 高温炉

発明を実施するための最良の形態

- [0029] 本発明は、人工コランダム結晶およびその製造方法を含むものである。以下、それぞれについて詳細に説明する。

- [0030] A. 人工コランダム結晶

まず、本発明の人工コランダム結晶について説明する。

本発明の人工コランダム結晶は2つの態様に分けることができる。第1の態様としては、種結晶を含有し、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有するものである。また、第2の態様としては、種結晶を含有し、{001}面以外の優位な結晶面を有するものである。

以下、各態様について説明する。

- [0031] 1. 第1の態様

本発明の人工コランダム結晶の第1の態様は、種結晶を含有し、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とするものである。

- [0032] ここで、コランダム結晶について説明する。コランダム結晶は三方晶系に属するコラ

ンダム構造を有している。このコランダム構造は、ほぼ六方最密充填した格子の六配位(八面体)位置の2/3を陽イオン(Al)が規則的に占有しており、陽イオン(Al)を中心とした AlO_6 八面体が一部で面を共有し、c軸方向に連結した構造をしている。また一般的に、コランダム(Al_2O_3)のAlの一部が、FeおよびTiで置換されることにより鉄およびチタン添加のコランダム結晶となり、Crで置換されることによりクロム添加のコランダム結晶となる。

[0033] コランダム(Al_2O_3)はアルミナ多形の中でも最も安定であり、このようなコランダム構造を有するコランダム結晶は、融点が約2050℃であり、高硬度(モース硬度9)を有し、耐薬品性、耐摩耗性および耐候性に優れている。また、高温環境下においても高い電気絶縁性を示す。上述した性質を有することから、コランダム結晶は計器用軸受、マイクロメス、光スイッチ素子、レーザー発振材料等に用いられている。また、コランダム(Al_2O_3)のAlの一部がCrまたはTiやFe等に置換されることにより、色相が異なる結晶となり、これらの結晶は一般にルビーやサファイアと呼ばれ、宝飾品として用いられている。

[0034] また、人工コランダム結晶の製造方法としては、従来からチョクラルスキー法、火炎溶融法、フラックス法、焼結法等が知られている。チョクラルスキー法または火炎溶融法により作製された人工コランダム結晶は棒状の結晶であるため、複雑な結晶形状を有していない。また、焼結法により作製された人工コランダム結晶は成形後に焼結されるため、この場合も複雑な結晶形状を有していない。一方、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、得られた人工コランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が{001}面である。

[0035] このように従来では、棒状または板状の結晶が得られるため、レーザー発振材料等に使用する際には所望の形状となるように切削等の加工を施す必要があり、上述したように人工コランダム結晶が高硬度を有することから、コストがかかるという不具合が生じていた。また、チョクラルスキー法および火炎溶融法により作製された人工コランダム結晶は不純物を含まないのに対し、天然のコランダム結晶は不純物を含むため、容易に判別することができ、宝飾品等としての価値は低いものであった。

[0036] 本態様における人工コランダム結晶は、所定の結晶面を有するものであり、このよう

な結晶面は六角両錐形の結晶に由来するものである。六角両錐形の結晶とは、例えば図1(a)に示すような形状を有する人工コランダム結晶を意味する。本態様においては、人工コランダム結晶が六角両錐形の結晶に由来することから、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明の人工コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができることから、低コストで実用化することができるという利点を有する。

[0037] ここで、上記結晶および結晶面はX線回折装置を用いてそれぞれ同定および測定する。この際、三方晶系、 $a=4.759\text{Å}$ 、 $c=12.993\text{Å}$ とし、同定の際にはJCPDS No. 46-1212と比較する。本態様の人工コランダム結晶の結晶面のX線回折パターンの一例を図2(a)および図3(a)に示す。また図2(b)および図3(b)は、本態様の人工コランダム結晶を同定するために粉碎して測定したX線回折パターンである。本態様において人工コランダム結晶が所定の結晶面を有するとは、例えば図2(a)および図3(a)に示すように、所定の結晶面のいずれかに帰属されるピークが検出されればよいものとする。なお、図2(c)および図3(c)はJCPDS No. 46-1212のX線回折パターンであり、図2(a)～(c)および図3(a)～(c)のX線回折パターンは、CuK α 線を用いて測定した。

[0038] また本発明においては、例えば $\{101\}$ 面とは、 (101) 面と等価な全ての面、すなわち (101) 面および (011) 面、あるいはその倍数である (202) 面、 (022) 面、 (303) 面、 (033) 面、 (404) 面および (044) 面などを意味するものとし、他の所定の結晶面についても同様とする。

[0039] 本態様の人工コランダム結晶は、所定の結晶面を有することにより、従来の製造方法によって製造された人工コランダム結晶とは区別される。例えばチョコラルスキー法により製造された人工コランダム結晶は複雑な結晶形状を有しておらず、切削等の加工を施しても特定の結晶面を有するように加工することはほとんど不可能である。また、フラックス徐冷法により製造された人工コランダム結晶は板状結晶であり、 $\{001\}$ 面を優位な結晶面とするが、上述したような六角両錐形の結晶に由来する結晶面を有するように加工することは通常不可能である。

[0040] また、本態様の人工コランダム結晶は、種結晶を含有するものであるので、種結晶

を用いて作製された結晶とすることができる。種結晶を用いて結晶を作製した場合、この種結晶を核として結晶が成長していくことから、大型の結晶を得ることができるという利点がある。したがって、本態様においては大型の人工コランダム結晶を得ることが可能となる。

- [0041] ここで、人工コランダム結晶が種結晶を含有するとは、例えば図4に示すように、人工コランダム結晶中に、種結晶1とこの種結晶1を核として成長した結晶2との境界3が存在することを意味するものである。種結晶とこの種結晶上に成長した結晶との境界は、目視、電子顕微鏡、光学顕微鏡、EPMA(電子線マイクロアナライザー)、またはXPS(X線光電子分光分析)などにより構造面あるいは組成面から確認することができる。
- [0042] なお、種結晶については、後述する「B. 人工コランダム結晶の製造方法」の欄に記載するため、ここでの説明は省略する。
- [0043] また、本態様において人工コランダム結晶は、六角両錐形の結晶に由来するものであればよく、上記の結晶面以外の結晶面を有していてもよい。
- [0044] なお、六角両錐形の結晶に由来するとは、本態様の人工コランダム結晶が六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶であってもよく、六角両錐形の人工コランダム結晶に切削等の加工を施したものであってもよいことを意味するものである。
- [0045] また、六角両錐形を基本形状とするとは、例えば図1(a)に示すように六角両錐形の人工コランダム結晶であってもよく、図1(b)に示すように六角両錐形の一部が欠け、他の結晶面が出現している人工コランダム結晶であってもよい。
- [0046] 本態様の人工コランダム結晶は、無色であってもよく、あるいは鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素が添加されることにより着色されたものであってもよい。上記人工コランダム結晶が着色されたものである場合、上記の元素の組み合わせとしては特に限定はされなく、例えばニッケルのみ、バナジウムのみ、コバルトのみ、あるいは、鉄・チタン、ニッケル・チタン・鉄等の組み合わせを挙げることができる。
- [0047] また、本態様の人工コランダム結晶は、着色成分としてクロムが添加されていてもよい。このように、クロムが添加されている濃赤色のコランダム結晶を一般にルビーと呼

び、このクロムが添加されている濃赤色のコランダム結晶以外のコランダム結晶を一般にサファイアと呼ぶ。天然ルビーは希少価値の高いものであることから、クロムが添加されている人工コランダム結晶は、高付加価値を有するといえる。

この場合、着色成分としてクロムが添加されていれば特に限定されるものではないが、他の着色成分として、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素が添加されていてもよい。クロムと、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素との組み合わせとしては特に限定はされなく、例えばクロム・ニッケル、クロム・ニッケル・鉄、クロム・チタン・鉄等の組み合わせが挙げられる。

[0048] ここで、コランダム結晶は、鉄、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト、クロム等の添加物の種類により色相が異なるものとなることが知られている。例えば添加物のないものは無色であり、鉄およびチタンを添加したものは青色、ニッケルを添加したものは黄色、バナジウムを添加したものはアレキサンドライトカラー、ニッケル、チタンおよび鉄を添加したものは黄緑色、コバルトを添加したものは緑色、クロムを添加したものは濃赤色、赤色もしくは桃色、クロムおよびニッケル、あるいはクロム、ニッケルおよび鉄を添加したものはオレンジ色、クロム、チタンおよび鉄を添加したものは紫色となる。本態様においては、上述したように複数種の元素を組み合わせることにより、上記の色相を有する人工コランダム結晶を得ることができる。

[0049] なお、クロム、鉄、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト等が添加されていることは、EPMA(電子線マイクロアナライザー)、XPS(X線光電子分光分析)、またはEDX(エネルギー分散型X線分析)により確認することができる。

[0050] 上記人工コランダム結晶中のクロム、鉄、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト等の含有量としては、人工コランダム結晶が着色されるだけの量が含有されていれば特に限定はされなく、極微量であってもよい。

[0051] また、本態様の人工コランダム結晶の組成は、化学量論的なものに限らず、化学量論的な組成からずれているものであってもよい。本態様の人工コランダム結晶は、後述するようにフラックス蒸発法により作製されることが好ましく、フラックス蒸発法により作製した場合、人工コランダム結晶にフラックス中に含まれる元素が不純物として含

有される場合があるからである。なお、人工コランダム結晶中の不純物の含有量は、通常1mol%以下と極微量である。

[0052] 本態様において、人工コランダム結晶は、フラックス蒸発法により作製されることが好ましい。フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉および坩堝と単純であり、容易に六角両錐形の人工コランダム結晶を提供することができるからである。また、用いるフラックスの種類により、板状結晶または針状結晶ではなく、選択的に六角両錐形の結晶を作製することができるからである。さらに、上述したようにフラックス蒸発法により作製された人工コランダム結晶は、フラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合があることから、天然のコランダム結晶と同様に不純物を含む結晶とすることができ、天然に近いものであるため、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。

[0053] なお、フラックス蒸発法等の人工コランダム結晶の製造方法に関しては、後述する「B. 人工コランダム結晶の製造方法」の欄に記載するため、ここでの説明は省略する。

[0054] また、本態様の人工コランダム結晶は、故意に不純物が含有されたものであってもよい。上述したように、不純物を含有することにより、天然に近いものとすることができ、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。

[0055] 2. 第2の態様

本発明の人工コランダム結晶の第2の態様は、種結晶を含有し、{001}面以外の優位な結晶面を有することを特徴とするものである。

[0056] 上記第1の態様で記載したように、従来のチョクラルスキー法、火炎溶融法または焼結法により作製された人工コランダム結晶は、複雑な結晶形状を有していない。また、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、人工コランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が{001}面である。

[0057] 本態様における人工コランダム結晶は、{001}面以外の優位な結晶面を有するものであり、このような結晶面は板状結晶には由来せず、上記第1の態様と同様に六角両錐形の結晶に由来するものである。本態様においては、人工コランダム結晶が{001}面以外の優位な結晶面を有し、六角両錐形の結晶に由来するものであることが

ら、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削等の加工を施すことがなく、または切削等の加工を施す場合であっても本発明の人工コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができ、低コストで実用化することができるという利点を有する。また、種結晶を含有しているので、種結晶を用いて製造されたものとしてことができ、大型の結晶を得ることが可能である。

[0058] ここで、{001}面以外の優位な結晶面を有するとは、{001}面を有していないことを意味するか、また{001}面を有する場合は、X線回折パターンにおいて{001}面に帰属されるピークより強度の大きいピークが存在することを意味するものである。また、{001}面以外の優位な結晶面としては、上記第1の態様に記載した所定の結晶面のいずれかであることが好ましい。

[0059] なお、人工コランダム結晶のその他の点に関しては、上記第1の態様に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0060] B. 人工コランダム結晶の製造方法

次に、本発明の人工コランダム結晶の製造方法について説明する。

本発明の人工コランダム結晶の製造方法は、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、種結晶を用いて、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することを特徴とするものである。

[0061] フラックス法とは、溶液法的一种であり、融剤法とも呼ばれるものである。フラックス法により結晶を成長させる際には、フラックスとなる適当な塩または酸化物と、溶質となる原料とを混合し、加熱溶解した後、溶液を徐冷あるいはフラックスを蒸発させながら過飽和状態をつくり、結晶を成長させる。この過飽和状態の形成方法の違いにより、フラックス蒸発法、フラックス徐冷法およびフラックス温度勾配法に大別される。

[0062] 本発明は、上記の中でもフラックス蒸発法を用いるものである。フラックス蒸発法とは、フラックスの蒸発を駆動力とした結晶成長を促す方法であり、例えば図5(b)に示すように、フラックスおよび原料を含有する試料4と種結晶5とが配置された坩堝12を高温炉13中に設置し、加熱して試料4中のフラックスを蒸発させ、種結晶5を核として結晶を析出および成長させると、図5(c)に示すように人工コランダム結晶6を含有す

る試料4'が得られる。この残存した試料4'を適当な媒体に溶解させることにより、人工コランダム結晶6を分離することができる。

- [0063] フラックス法を用いた人工コランダム結晶の製造方法としては、溶液を徐冷しながら過飽和状態をつくり結晶を成長させるフラックス徐冷法により、酸化リチウム-酸化(フッ化)鉛、酸化リチウム-酸化タングステン-酸化(フッ化)鉛、または酸化ビスマス-酸化ランタン-酸化(フッ化)鉛等の鉛系フラックスを用いて、板状結晶が得られることが知られている。しかしながら、この方法により得られる結晶は薄い板状結晶のみであり、大型で高品質な結晶を製造することは困難であった。したがって、レーザー発振材料等に使用する際には板状結晶を所望の形状に切削する必要がある、さらに人工コランダム結晶は高硬度を有することから、コストがかかるという不具合が生じていた。
- [0064] このような問題がある一方で、フラックス法ではフラックス中に含まれる元素が不純物として結晶に含有される場合があるため、チョクラルスキー法等とは異なり、得られる人工コランダム結晶は不純物を含み、天然のコランダム結晶に近いものとすることができることから、宝飾品等としての価値が高いものが得られるという利点を有する。
- [0065] 本発明においては、フラックス蒸発法を用いることにより、例えば図1(a)に示すような六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することが可能であるため、実用化する際の加工が容易であり、安価に高付加価値の人工コランダム結晶を提供することができる。また、種結晶を用いることにより、種結晶を核として結晶を成長させることができるので、大型の結晶を短時間で製造することが可能である。さらに、フラックス蒸発法に用いる装置は、図5(b)に示すように高温炉13および坩堝12があればよく単純であり、フラックス蒸発法では、フラックスを蒸発させて結晶を析出・成長させ、残存した試料を適当な媒体に溶解させると人工コランダム結晶が得られることから、製造工程が簡便である。また上述したように、フラックス蒸発法では、人工コランダム結晶がフラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合があり、天然のコランダム結晶に近いものが得られるため、宝飾品等としての価値が高い人工コランダム結晶を製造することが可能である。
- [0066] なお、本発明において、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶とは、図1(a)に示すような六角両錐形の結晶だけでなく、図1(b)に示すような六角両錐形の

一部が欠け、他の結晶面が出現している結晶も含むものとする。

- [0067] 図5は本発明の人工コランダム結晶の製造方法の一例を示す工程図である。図5に示すように、本発明の人工コランダム結晶の製造方法は、乳鉢11にてフラックスおよび原料を攪拌して試料4を調製する試料調製工程(図5(a))と、上記試料4および種結晶5を配置した坩堝12を高温炉13中に設置して加熱し、さらに高温保持してフラックスを蒸発させる加熱・蒸発工程(図5(b))と、上記加熱・蒸発工程において熔融した試料4'を冷却する冷却工程(図5(c))と、上記加熱・蒸発工程および上記冷却工程後に残存した試料4'を適当な媒体に溶解させて人工コランダム結晶6を分離する分離工程(図5(d))とを有するものである。

以下、このような人工コランダム結晶の製造方法の各工程について説明する。

[0068] 1. 試料調製工程

本発明の人工コランダム結晶の製造方法においては、まずフラックスおよび原料を攪拌して試料を調製する試料調製工程が行われる。

- [0069] 本工程において、フラックスおよび原料の攪拌方法としては、均一に攪拌することができる方法であれば特に限定はされないが、例えば乳鉢でフラックスおよび原料を十分に攪拌する方法を用いることができる。

- [0070] 本発明に用いられる試料は、フラックスおよび原料を含有するものである。以下、フラックスおよび原料に分けて説明する。

[0071] (1) フラックス

本発明に用いられるフラックスは、後述する加熱・蒸発工程において蒸発するものであり、かつ後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされないが、モリブデン化合物を含有することが好ましい。上記フラックスがモリブデン化合物を含有することにより、板状または針状の人工コランダム結晶ではなく、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を選択的に製造することが可能となるからである。

- [0072] このようなモリブデン化合物としては、酸化モリブデン、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することにより酸化モリブデンを生成する化合物を用いることができる。また、加熱により酸化モリブデンを生成する化合物としては、例えば炭酸モリブ

デン、硫酸モリブデン、硝酸モリブデン、モリブデン水酸化物、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、上記の中でも、酸化モリブデンを用いることが好ましい。

[0073] また、本発明においては、上記フラックスが蒸発抑制剤を含有していてもよい。これにより、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制することができるため、高品質な人工コランダム結晶を製造することが可能となるからである。

[0074] 上記蒸発抑制剤としては、フラックスの蒸発を抑制することができるものであり、かつ後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされないが、本発明においてはアルカリ金属化合物を用いることが好ましい。アルカリ金属化合物を用いることにより、効果的にフラックスの蒸発を抑制することができ、高品質で大型の人工コランダム結晶を製造することができるからである。

[0075] このようなアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属酸化物、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することによりアルカリ金属酸化物を生成する化合物を用いることができる。上記の加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物としては、例えば炭酸アルカリ金属、硫酸アルカリ金属、硝酸アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、上記の中でも Li_2O 、 Na_2O および K_2O からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を生成するものであることが好ましい。具体的には、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等が挙げられる。

[0076] また、上記アルカリ金属化合物の含有量としては、アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、上記試料の全モル数に対して40mol%以下、中でも30mol%以下、特に20mol%以下の範囲となるように含有されることが好ましい。本発明においては、フラックスの蒸発を駆動力として結晶成長が促されるため、アルカリ金属化合物の含有量が上記範囲より多い場合、結晶成長が妨げられる可能性があるからである。

[0077] (2)原料

次に、本発明に用いられる原料について説明する。本発明に用いられる原料として

は、上述した「A. 人工コランダム結晶」の欄に記載したように、人工コランダム結晶の添加物により異なるものである。例えば、無色の人工コランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物があればよい。また、鉄およびチタンが添加されている人工コランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物、鉄化合物およびチタン化合物である。さらに、例えばクロムが添加されている人工コランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物およびクロム化合物があればよい。また、例えばクロムおよびニッケルが添加されている人工コランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物、クロム化合物およびニッケル化合物が用いられる。

以下、無色の人工コランダム結晶、鉄およびチタン添加の人工コランダム結晶、ならびにクロム添加の人工コランダム結晶を例に挙げて説明する。

[0078] (無色の人工コランダム結晶)

本発明において、無色の人工コランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物があればよい。

[0079] 上記アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することにより酸化アルミニウムを生成する化合物を用いることができる。上記の加熱により酸化アルミニウムを生成する化合物としては、例えば水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、中でも酸化アルミニウムを用いることが好ましい。

[0080] 本発明において、上記原料の含有量としては、原料のモル数が上記試料の全モル数に対して10mol%以下であることが好ましい。原料の含有量が上記範囲より多い場合、上記フラックスに原料が溶解しにくくなり、結晶成長が妨げられる可能性があるからである。また、原料が少量でも含有されていれば結晶は形成されるため、原料の含有量の下限値としては特に限定されない。

[0081] (鉄およびチタン添加の人工コランダム結晶)

本発明において、鉄およびチタン添加の人工コランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物、鉄化合物およびチタン化合物である。

- [0082] 上記鉄化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱により鉄イオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱により鉄イオンを生成する化合物としては、例えば酸化鉄、水酸化鉄、硫酸鉄、炭酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄、クエン酸鉄、リン酸鉄、フッ化鉄、ヨウ化鉄、シュウ酸鉄、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化鉄を用いることが好ましい。この場合、上記酸化鉄における鉄の価数は、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価の鉄が混在していてもよい。
- [0083] また、上記チタン化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりチタンイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりチタンイオンを生成する化合物としては、例えば酸化チタン、窒化チタン、チタンテトライソプロポキシド、シュウ酸チタン、硫化チタン、臭化チタン、塩化チタン、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化チタンを用いることが好ましい。この場合、上記酸化チタンにおけるチタンの価数としては2価、3価および4価が挙げられる。チタンの価数は、単一であってもよく、混在していてもよい。
- [0084] アルミニウム化合物と、鉄化合物およびチタン化合物との混合比としては、人工コランダム結晶が着色されるだけの鉄化合物およびチタン化合物が添加されていれば特に限定はされない。例えば原料として酸化アルミニウム、酸化鉄および酸化チタンを用いた場合、酸化鉄および酸化チタンの合計添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、人工コランダム結晶が鮮やかな青色に着色されるからである。
- [0085] さらに、鉄化合物とチタン化合物との混合比としては、鉄およびチタンの価数によっても異なるが、通常は鉄元素とチタン元素との重量比が $\text{Fe}:\text{Ti}=1:0.05\sim 20$ となるように混合する。中でも $1:0.07\sim 15$ 、特に $1:0.1\sim 10$ となるように混合することが好ましい。上記の混合比を上記範囲とすることにより、鮮やかな青色を発色する人工コランダム結晶を得ることができるからである。
- [0086] なお、アルミニウム化合物および原料の含有量については、上記無色の人工コラン

ダム結晶の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0087] (クロム添加の人工コランダム結晶)

本発明において、クロム添加の人工コランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物およびクロム化合物である。

[0088] 上記クロム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりクロムイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりクロムイオンを生成する化合物としては、例えば酸化クロム、水酸化クロム、硫酸クロム、炭酸クロム、硝酸クロム、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化クロムを用いることが好ましい。

[0089] また、アルミニウム化合物とクロム化合物との混合比としては、人工コランダム結晶が着色されるだけのクロム化合物が添加されていれば特に限定はされない。例えば原料として酸化アルミニウムおよび酸化クロムを用いた場合、酸化クロムの添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、人工コランダム結晶が鮮やかな濃い赤色に着色されるからである。

[0090] なお、アルミニウム化合物および原料の含有量については、上記無色の人工コランダム結晶の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0091] (その他)

本発明において、ニッケル、バナジウム、またはコバルトが添加されている人工コランダム結晶を形成する場合は、ニッケル化合物、バナジウム化合物またはコバルト化合物を用いればよい。

また本発明において、クロムと、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素とが添加されている人工コランダム結晶を形成する場合は、上述したアルミニウム化合物およびクロム化合物の他に、鉄化合物、チタン化合物、ニッケル化合物、バナジウム化合物、またはコバルト化合物を用いればよい。

[0092] ニッケル化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば、

特に限定はされないが、加熱によりニッケルイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりニッケルイオンを生成する化合物としては、例えば酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、酸化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、硫酸ニッケル、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、酸化ニッケルを用いることが好ましい。この場合、上記酸化ニッケルにおけるニッケルの価数としては、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価のニッケルが混在していてもよい。

[0093] また、バナジウム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物としては、例えば炭化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウム、酸化シュウ酸バナジウム、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、酸化バナジウムを用いることが好ましい。この場合、上記酸化バナジウムにおけるバナジウムの価数としては3価、4価および5価が挙げられる。バナジウムの価数は、単一であってもよく、混在していてもよい。

[0094] さらに、コバルト化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりコバルトイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりコバルトイオンを生成する化合物としては、例えば臭化コバルト、塩化コバルト、クエン酸コバルト、フッ化コバルト、グルコン酸コバルト、水酸化コバルト、ヨウ化コバルト、硝酸コバルト、シュウ酸コバルト、酸化コバルト、リン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、硫酸コバルト、硫化コバルト、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては、クエン酸コバルト、フッ化コバルト、グルコン酸コバルト、水酸化コバルト、ヨウ化コバルト、シュウ酸コバルト、酸化コバルト、リン酸コバルト、ステアリン酸コバルトを用いることが好ましい。特に、酸化コバルト、水酸化コバルト、ステアリン酸コバルト、リン酸コバルトを用いることが好ましい。この場合、上記コバルト化合物におけるコバルトの価数としては、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価のコバルトが混在していてもよい。

[0095] 上述したニッケル化合物、バナジウム化合物、コバルト化合物、鉄化合物、または

チタン化合物の添加量としては、人工コランダム結晶が着色されるだけの量が添加されていれば特に限定はされない。

[0096] 本発明においては、上述したアルミニウム化合物と、鉄化合物、チタン化合物、ニッケル化合物、バナジウム化合物またはコバルト化合物とを種々に組み合わせて用いることができ、これらの化合物の混合比としては人工コランダム結晶の用途に応じて適宜選択される。

また、上述したアルミニウム化合物およびクロム化合物と、鉄化合物、チタン化合物、ニッケル化合物、バナジウム化合物、またはコバルト化合物とを種々に組み合わせて用いることができ、これらの化合物の混合比としては人工コランダム結晶の用途に応じて適宜選択される。

[0097] (3) その他

本発明においては、上記試料に不純物を含有させてもよい。これにより、天然に近い結晶を製造することができ、宝飾品等としての価値が高い人工コランダム結晶が得られるからである。

[0098] 2. 加熱・蒸発工程

次に、本発明の人工コランダム結晶の製造方法における加熱・蒸発工程について説明する。本発明における加熱・蒸発工程は、フラックスおよび原料を含有する試料と種結晶とを加熱し、さらに高温保持してフラックスを蒸発させる工程である。

[0099] 本工程においては、上記試料調製工程において調製された試料および種結晶を坩堝内に配置して蓋をかぶせ、例えば図5(b)に示すように試料4および種結晶5が配置された坩堝12を高温炉13中に設置する。次いで、最高保持温度まで昇温し、その温度にて所定時間保持することにより、試料4中のフラックスが蒸発し、このフラックスの蒸発を駆動力として結晶成長が促される。これにより、試料4中で種結晶5を核として結晶が成長する。

[0100] 本発明に用いられる種結晶としては、コランダム結晶であれば特に限定はされなく、天然のコランダム結晶であっても、人工コランダム結晶であってもよい。また、上記種結晶は、結晶面を有するものであっても、結晶面を有さないものであってもよいが、中でも、結晶面を有していることが好ましい。このような結晶面としては、{001}面以

外の優位な結晶面であることが好ましく、中でも、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有していることが好ましい。上記種結晶が上述した結晶面を有するものであれば、この種結晶の結晶面を受け継いで結晶が成長するので、上述した結晶面を有する人工コランダム結晶を得ることができるからである。

[0101] 上記種結晶の成分としては、所望の人工コランダム結晶と同一であっても、異なってもよい。上記種結晶が所望の人工コランダム結晶と同一の成分を有する場合、種結晶と色相が同一である人工コランダム結晶を得ることができる。一方、上記種結晶が所望の人工コランダム結晶と異なる成分を有する場合、種結晶と色相の異なる結晶が成長するため、部分的に色相の異なる人工コランダム結晶を得ることができる。例えば原料としては鉄およびチタン添加の人工コランダム結晶を製造するための原料を用い、種結晶としては無色のコランダム結晶を用いた場合、得られた人工コランダム結晶中には、無色の部分と着色された部分とが混在するのである。本発明において、通常は所望の人工コランダム結晶と同一の成分を有する種結晶を用いるものとする。

[0102] また、上記種結晶が所望の人工コランダム結晶と同一の成分を有する場合、種結晶の組成としては、所望の人工コランダム結晶と同一であっても、異なってもよい。例えば、上記種結晶の組成が所望の人工コランダム結晶と異なる場合、種結晶と色相は同一であるが、色の濃度が異なる結晶が成長するため、部分的に色の濃淡がある人工コランダム結晶を得ることができる。

[0103] 本発明に用いられる種結晶の形状としては、上述した結晶面を有するものであれば特に限定はされないが、中でも六角両錐形を基本形状とするものであることが好ましい。六角両錐形を基本形状とする種結晶を用いることにより、選択的に六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することができるからである。なお、六角両錐形を基本形状とするとは、例えば図1(a)に示すように六角両錐形の種結晶であってもよく、図1(b)に示すように六角両錐形の一部が欠け、他の結晶面が出現している種結晶であってもよいことを示すものである。

- [0104] 、本発明においては、上述したフラックスを用いることにより、選択的に六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することができることから、例えば図1 (b) に示すように六角両錐形の一部が欠け、他の結晶面が出現している種結晶を用いた場合、この欠けた六角両錐形の形状を整える方向に結晶が成長することが想定される。
- [0105] 上記種結晶の大きさとしては特に限定されるものではなく、目的とする人工コランダム結晶に応じて適宜選択される。
- [0106] また、上記種結晶の上記試料に対する含有量としては特に限定されるものではないが、通常は試料中に種結晶を複数個混入させるものとする。上記種結晶の数が多すぎると、大型の人工コランダム結晶を製造することが困難となる場合があるからである。
- [0107] 本発明において、種結晶および試料を坩堝内に配置する方法としては、種結晶を試料中に混入させることができる方法であれば特に限定はされない。また、種結晶は、試料と同時に坩堝内に配置してもよく、試料が充填された坩堝をある程度まで加熱した後、試料中に混入させてもよい。
- [0108] 本工程における最高保持温度としては、上記試料が溶融する温度であれば特に限定はされないが、具体的には950℃～1300℃、中でも975℃～1250℃、特に1000℃～1200℃の範囲内であることが好ましい。
- [0109] また、上記最高保持温度に設定する際の昇温速度としては、上記試料を均一に加熱することができる速度であれば特に限定はされない。さらに、上記最高保持温度にて保持する時間としては、十分に結晶を成長させることができる時間であれば特に限定はされない。
- [0110] 本工程に用いられる坩堝としては、上記最高保持温度に耐えうるものであれば特に限定はされないが、通常は白金坩堝を用いることとする。
- [0111] 3. 冷却工程
- 次に、本発明の人工コランダム結晶の製造方法における冷却工程について説明する。本発明における冷却工程は、上記加熱・蒸発工程において溶融した試料を冷却する工程である。

- [0112] 本工程においては、例えば図5(b)に示すような高温炉13から試料4および種結晶5が配置された坩堝12を取り出し、図5(c)に示すように室温となるまで試料4が配置された坩堝12を冷却する。
- [0113] 冷却方法としては、室温になるまで冷却することができる方法であればよく、坩堝を放冷する方法等が挙げられる。
- [0114] 4. 分離工程
- 次に、本発明の人工コランダム結晶の製造方法における分離工程について説明する。本発明において分離工程は、上記加熱・蒸発工程および上記冷却工程後に残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、結晶を分離する工程である。
- [0115] 上記冷却工程後の坩堝においては、例えば図5(c)に示すように試料4が人工コランダム結晶6を取り込んで残存している。本工程においては、この残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、人工コランダム結晶のみを容易に分離することができる。
- [0116] 上記の残存した試料を溶解させるために用いる媒体としては、人工コランダム結晶に影響を及ぼさず、人工コランダム結晶以外の残存した試料を溶解させることができるものであれば特に限定はされないが、例えば冷水、温水、熱水等を挙げることができる。
- [0117] なお、本発明により製造された人工コランダム結晶のその他の点に関しては、上述した「A. 人工コランダム結晶」の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。
- [0118] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するもの、またはそれらの均等物は、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

- [0119] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[0120] [比較例1]

酸化アルミニウム(1.5g)、酸化チタン(0.002g)、酸化鉄(0.002g)、酸化モリブ

デン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で、約20分間乾式混合した。その後、上記混合試料を白金るつぼに充填し、ふたをして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45℃の速度で1100℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉からるつぼを取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却したるつぼを温水中に入れ、チタンおよび鉄添加の人工コランダム結晶を分離・回収した。得られた結晶は、六角両錐形を基本形状とした立体形状を有し、青色透明であった。

[0121] [実施例1]

酸化アルミニウム(1.5g)、酸化チタン(0.002g)、酸化鉄(0.002g)、酸化モリブデン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で、約20分間乾式混合した。その後、上記混合試料を白金るつぼに充填し、さらに、比較例にて作製したチタンおよび鉄添加の人工コランダム結晶(a軸およびc軸方向それぞれ約1mmの大きさ)3個を種結晶として上記るつぼに入れ、ふたをして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45℃の速度で1100℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉からるつぼを取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却したるつぼを温水中に入れ、チタンおよび鉄添加の人工コランダム結晶を分離・回収した。得られた結晶は、六角両錐形を基本形状とした立体形状を有し、青色透明であった。また、この種結晶を含有する結晶は、a軸およびc軸方向とも、種結晶より大きく成長した。

[0122] [比較例2]

まず、酸化アルミニウム(1.5g)、酸化クロム(0.008g)、酸化モリブデン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で、約20分間乾式混合した。その後、混合試料を白金坩堝に充填し、蓋をして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45℃の速度で1100℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉から坩堝を取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却した坩堝を温水中に入れ、クロム添加の人工コランダム結晶を分離・回収した。得られた結晶は、六角両錐形を基本形状とした立体形状を有し、濃赤色透明であった。また、その平均サイズは、a軸およびc軸方向それぞれ約1mmに達した。

[0123] [実施例2]

まず、酸化アルミニウム(1.5g)、酸化クロム(0.008g)、酸化モリブデン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で、約20分間乾式混合した。その後、混合試料を白金坩堝に充填し、さらに、比較例にて作製したクロム添加の人工コランダム結晶(a軸およびc軸方向それぞれ約1mmの大きさ)3個を種結晶として坩堝に入れ、蓋をして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45℃の速度で1100℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉から坩堝を取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却した坩堝を温水中に入れ、クロム添加の人工コランダム結晶を分離・回収した。得られた結晶は、六角両錐形を基本形状とした立体形状を有し、濃赤色透明であった。また、この種結晶を含有する結晶は、a軸およびc軸方向とも、種結晶より大きく成長した。

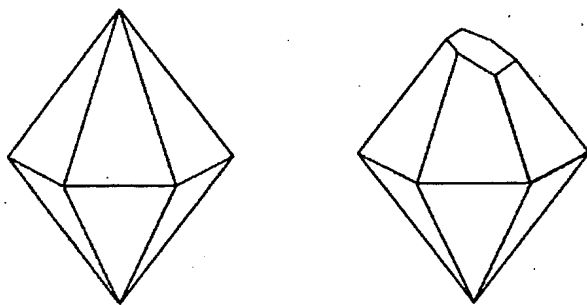
請求の範囲

- [1] 種結晶を含有し、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶。
- [2] 種結晶を含有し、{001}面以外の優位な結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶。
- [3] 前記人工コランダム結晶は、六角両錐形の結晶に由来することを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項に記載の人工コランダム結晶。
- [4] 着色成分としてクロムが添加されていることを特徴とする請求の範囲第1項から請求の範囲第3項までのいずれかの請求の範囲に記載の人工コランダム結晶。
- [5] 原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、種結晶を用いて、六角両錐形を基本形状とする人工コランダム結晶を製造することを特徴とする人工コランダム結晶の製造方法。
- [6] 前記フラックスは、モリブデン化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [7] 前記モリブデン化合物は、酸化モリブデン、もしくは加熱により酸化モリブデンを生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [8] 前記フラックスは、蒸発抑制剤を含有することを特徴とする請求の範囲第6項または請求の範囲第7項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [9] 前記蒸発抑制剤は、アルカリ金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [10] 前記アルカリ金属化合物は、アルカリ金属酸化物、あるいは加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [11] 前記アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、前記試料の全モル数に

対して40mol%以下であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の人工コランダム結晶の製造方法。

- [12] 前記原料のモル数が、前記試料の全モル数に対して10mol%以下であることを特徴とする請求の範囲第5項から請求の範囲第11項までのいずれかの請求の範囲に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [13] 前記種結晶は、コランダム結晶であることを特徴とする請求の範囲第5項から請求の範囲第12項までのいずれかの請求の範囲に記載の人工コランダム結晶の製造方法。
- [14] 前記原料は、クロム化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第5項から請求の範囲第13項までのいずれかの請求の範囲に記載の人工コランダム結晶の製造方法。

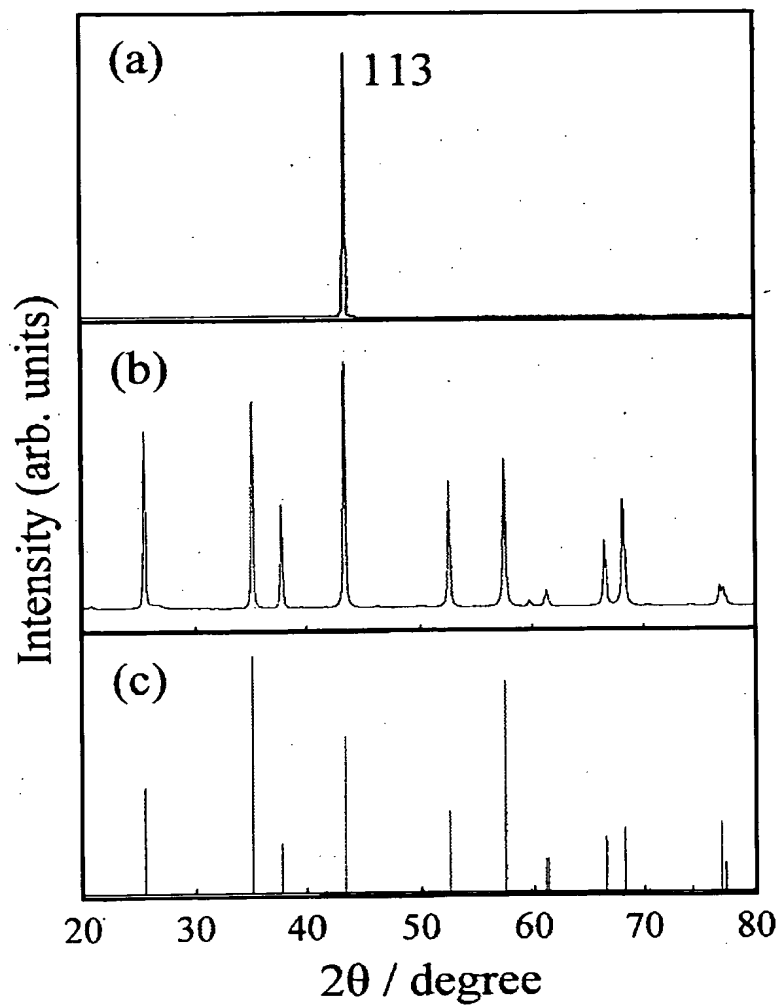
[図1]



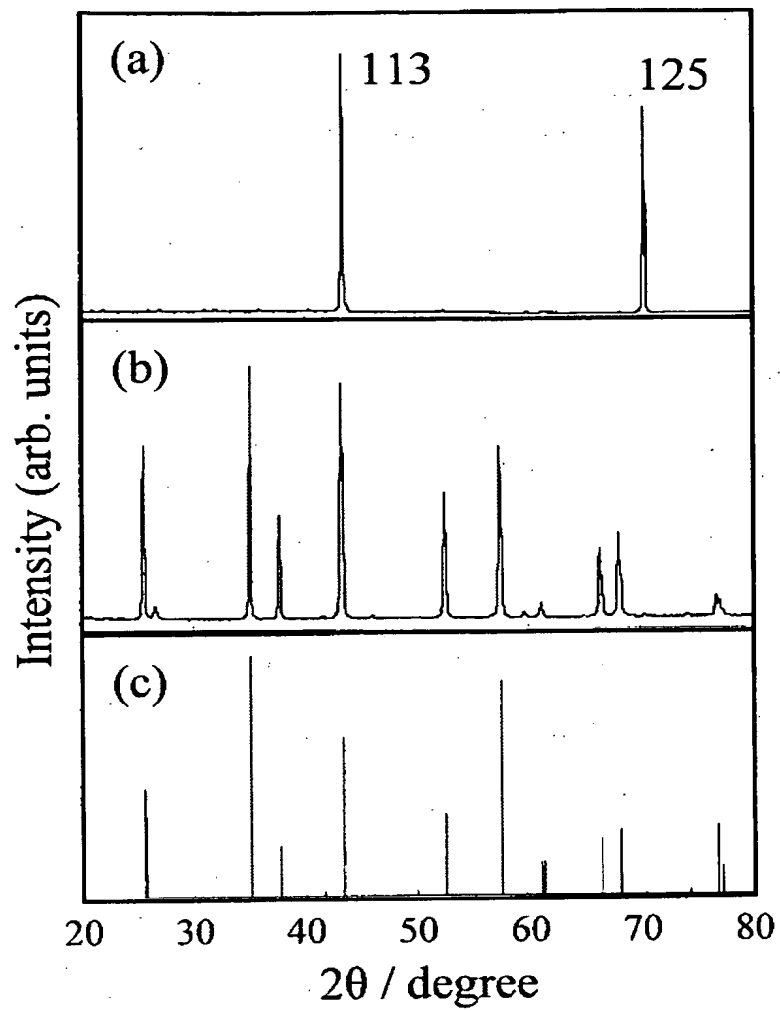
(a)

(b)

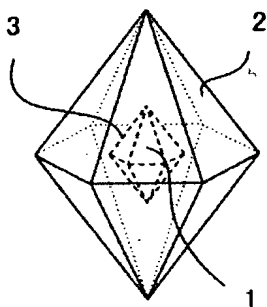
[図2]



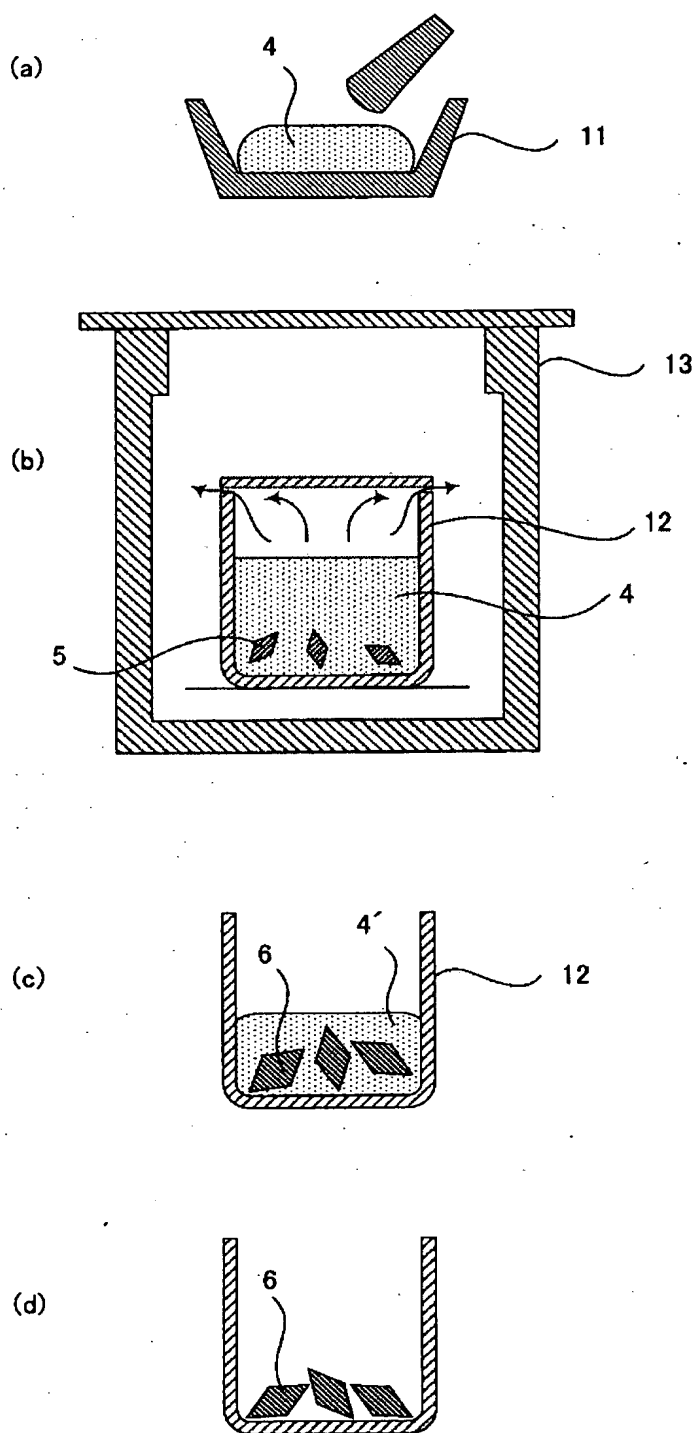
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/20, C30B9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B29/20, C30B9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPLUS (JICST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 40-026525 B1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 November, 1965 (17.11.65), Column 2, lines 10 to 20; column 5, line 22 to column 7, line 10; tables 1 to 3; Fig. 2 (Family: none)	1-4
A	JP 63-017297 A (Matsushima Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 January, 1988 (25.01.88), Claims; examples 1, 2; Fig. 1 (Family: none)	1-14
A	S. OISHI et al., Growth of emerald crystal by the evaporation of molybdenum trioxide flux, BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS, 1993, Vol.92, No.5, pages 214 to 216	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2005 (23.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	S. OISHI et al., Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals, JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2004, Vol.126, pages 4768 to 4769	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁷ C30B29/20, C30B9/02			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁷ C30B29/20, C30B9/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JSTPLUS (JICST)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 40-026525 B1 (日本碍子株式会社) 1965.11.17 第2欄10行-20行, 第5欄22行 - 第7欄10行, 第1表-第3表, 第2図 (ファミリーなし)	1-4	
A	JP 63-017297 A (松島工業株式会社) 1988.01.25 特許請求の範囲, 実施例1, 実施例2, 第1図 (ファミリーなし)	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 参考文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 23.03.2005		国際調査報告の発送日 12.04.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之	4G 3551
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	S. Oishi et al, Growth of emerald crystal by the evaporation of molybdenum trioxide flux, BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS, 1993, vol 92, No. 5, p. 214-216	1-14
PA	S. Oishi et al, Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals, JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2004, vol 126, p. 4768-4769	1-14

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、低コストで実用化することが可能な人工コランダム結晶およびその製造方法を提供することを主目的とするものである。

本発明は、種結晶を含有し、 $\{113\}$ 面、 $\{012\}$ 面、 $\{104\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{101\}$ 面、 $\{116\}$ 面、 $\{211\}$ 面、 $\{122\}$ 面、 $\{214\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{125\}$ 面、 $\{223\}$ 面、 $\{131\}$ 面、および $\{312\}$ 面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする人工コランダム結晶を提供する。また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、種結晶を用いて、上記人工コランダム結晶を製造することを特徴とする人工コランダム結晶の製造方法を提供する。